

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-173137

(43) Date of publication of application : 09.07.1996

(61) Int.Cl. C12H 1/02
C01B 33/14

(21) Application number : 06-316606 (71) Applicant : FUJI SILYSIA CHEM LTD
KIRIN BREWERY CO LTD

(22) Date of filing : 20.12.1994 (72) Inventor : ITO MUTSUHIRO
YAMAMOTO SHINJI
OKADA AKIHIKO
ISHIWATARI YOSHINORI

(54) SILICA GEL FOR STABILIZATION TREATMENT OF BEER, PRODUCTION THEREOF AND STABILIZATION TREATMENT OF BEER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing silica gel, having high effect for preventing cloudiness of beer and a method for carrying out stabilizing treatment of beer.
CONSTITUTION: This silica gel is baked at 400-800° C for 10sec to 10hr and has 700-1000m²/g specific surface area, 1.1-1.8ml/g pore volume and 8-10nm average pore diameter and extremely high adsorbing ability per unit weight. The silica gel is produced by reacting a silicic acid salt with an inorganic acid so that SiO₂ concentration becomes 10-20wt.% and subjecting the produced silica hydrosol to gelation, the resultant gel to water washing, hydrothermal treatment with water having pH 2-8 and 20-100° C temperature and acid treatment with an inorganic acid or an organic acid having pH2-5 and polymerizing the treated gel so as to become 8-30μm average particle diameter, drying the gel at 100-1000° C for 1-100sec and baking the gel at 400-800° C for 10sec to 10hr. The component which becomes the cause of cloudiness can be removed in high efficiency from beer by bringing the silica gel into contact with beer and separating the silica gel from the beer.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal] of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3316328

[Date of registration] 07.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1) 特許出願公報番号

特開平8-173137

(3) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(5) Int.Cl.
C 12 H 1/02
C 01 B 33/14

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-316605

(22) 出願日 平成6年(1994)12月20日

(71) 出願人 000237112

富士シリシア化学株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

(71) 出願人 000253503

麒麟麦酒株式会社

東京都中央区新川二丁目10番1号

(72) 発明者 伊藤 駿弘

宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3

富士シリシア化学株式会社テクニカルセンター内

(74) 代理人弁理士 足立 猛

最終頁に續く

(54) 【発明の名前】 ビール安定化処理用シリカゲル及びその製造方法並びにビールの安定化処理方法

(57) 【要約】

【目的】 ビールの混濁防止効果が高いシリカゲルと、その製造方法並びにビールの安定化処理方法を提供すること。

【構成】 本発明のシリカゲルは、温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有し、単位重量当りの吸着能がきわめて高い。このシリカゲルは、SiO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させ、生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、次に水洗、pH 2～8、温度20～100°Cの水で水熱処理、pH 2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、次に5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000°Cで1～100秒間乾燥し、温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成して製造される。このシリカゲルをビールと接触させてシリカゲルをビールから分離すると、ビールから混濁原因成分を高い効率で除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溫度400～800°Cで、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1、1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有することを特徴とするビール安定化処理用シリカゲル。

【請求項2】 SIO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、

得られたシリカヒドロゲルを水洗、pH2～8、温度20～100°Cの水で水熱処理、およびpH2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、

該水洗、水熱処理、および酸処理されたシリカヒドロゲルを、5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000°Cで、1～100秒間乾燥し、

温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成することを特徴とする請求項1記載のビール安定化処理用シリカゲルの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のビール安定化処理用シリカゲルとビールとを接触させた後、前記シリカゲルを前記ビールから分離することを特徴とするビールの安定化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビールの混濁安定性を改善するために用いられるシリカゲルとその製造方法並びにビールの安定化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シリカゲルを用いてビールの混濁を防止するビール安定化処理方法が知られている。また、この様な安定化処理に用いるシリカゲルとして、例えば、特公昭63-38186号、特開平5-70120号、特開平5-97421号等には、種々の物性に調製されたシリカゲルが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来のシリカゲルでは、ある程度の混濁防止効果があるものの、まだ十分に満足できる効果は得られていなかった。そのため、所望の効果を得るには多量のシリカゲルを必要とし、結果としてコスト高になると共に、ビールあたりの産業廃棄物が多くなるという問題があり、混濁防止効果の向上に寄与する物性について、更に厳密に物性値を選択する必要があった。

【0004】 ところで、シリカゲルの比表面積、細孔容積、平均細孔径等といった物性は、一方を変えると他方も変化するといった互いに従属的な関係を有する。そのため、上記従来技術において、ある物性について混濁防止効果が向上する様に改善がなされていたとしても、従属的に変化する他の物性が混濁防止効果を低下させる様に作用し、結果として十分に効果が上がっていない可能

性がある。したがって、混濁防止効果の向上に寄与する物性を突き止めた上で、それらの物性の各々がすべて改善されるようにシリカゲルを調製できれば、混濁防止効果が従来よりも著しく向上すると期待される。

【0005】 そこで、本発明は、ビールの混濁防止効果の向上に寄与する物性がバランス良く改善されたシリカゲルとその製造方法並びにビールの安定化処理方法を提供し、より少量のシリカゲルでビール安定化処理ができるようすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するため、本発明のビール安定化処理用シリカゲルは、温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1、1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有することを特徴とする。

【0007】 ここで、シリカゲルの焼成温度が、400°Cより低い場合には、シリカゲルの吸着能が十分に向上しない。一方、800°Cより高い場合には、シリカゲル表面がある程度良好に改質されるものの、シンタリングによる表面積や細孔容積の低下を招きやすく、特に、他の物性（比表面積、細孔容積、平均細孔径等）を本発明で必要と考える最適値に制御することが容易ではなくなるので望ましくない。また、シリカゲルの焼成時間が10秒よりも短いとシリカゲル表面が十分に改質されず、一方、10時間より長くてもそれ以上の改質は見込めないので、経済的に不利である。更に、本発明において、シリカゲルの比表面積は大きいほど望ましく、比表面積が700m²/g以下の場合には、既存のビール安定化用シリカゲルよりも格段に吸着能を向上させることは難しい。但し、比表面積を1000m²/g以上にするには、工業的な製造が困難となるため現実的ではない。また更に、シリカゲルの平均細孔径が6nm以下の場合には、著しい吸着能の低下が見られ、一方、細孔径を10nm以上にすると、700m²/g以上といった大きな比表面積を維持することが困難になる。加えて、比表面積、平均細孔径、及び細孔容積は、互いに従属的な関係を有するため、細孔容積については、平均細孔径及び比表面積を上述の如き範囲に制御する場合、工業的に製造可能な範囲として1、1～1.6ml/g程度が妥当である。

【0008】 また、本発明のビール安定化処理用シリカゲルの製造方法は、SIO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、得られたシリカヒドロゲルを水洗、pH2～8、温度20～100°Cの水で水熱処理、およびpH2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、該水洗、水熱処理、および酸処理されたシリカヒドロゲルを、5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000°Cで、1～100秒間乾燥し、温度

400～800°Cで、10秒～10時間焼成することを特徴とする。

【0009】更に、本発明のビールの安定化処理方法は、本発明のビール安定化処理用シリカゲルとビールとを接触させた後、前記シリカゲルを前記ビールから分離することを特徴とする。

【0010】

【作用、及び効果】上記本発明のビール安定化処理用シリカゲルは、温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成され、かつ、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1.1～1.6m³/g、平均細孔径6～10nmという。比表面積と平均細孔径との双方が共に比較的大きい物性を有している。これは、本発明者らが篠巣検討の結果、ある程度以上の平均細孔径が確保されれば、比表面積が大きいほど単位重量当たりの吸着能が向上することを見いだし、比表面積と平均細孔径との双方が大きくなるように製造条件を種々調整した結果、完成されたものである。一般に、比表面積が大きいシリカゲルは平均細孔径が小さくなる傾向があり、混濁原因成分が細孔内に侵入しにくくなるため、実質的に吸着に関与できる表面積が大きくなつてはおらず、期待するほどの効果が得られなかつたと考えられる。これに対し、上記本発明のビール安定化処理用シリカゲルによれば、実質的に吸着に関与できる表面積が大きいので、単位重量当たりの吸着能がきわめて高く、シリカゲルの使用量を少なくしても優れた混濁防止効果が得られる。

【0011】次に、本発明のシリカゲルの製造方法では、まず、SiO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化する。ここで、SiO₂濃度が低すぎると、ゲル化に時間がかかり過ぎたり、水分が多くなるため、後で実施する水洗や乾燥の効率が悪くなり、工業的に見て実用的でない。また、SiO₂濃度が高すぎると、過度に急速なゲル化が起きて均一な物性のシリカヒドロゲルが得られない可能性がある。なお、珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸アンモニウム等が挙げられるが、工業的には珪酸ナトリウムが多く使われている。また、無機酸としては、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられるが、一般的には硫酸が用いられる。

【0012】次いで、上記工程により得られたシリカヒドロゲルを水洗すると、シリカヒドロゲルに含まれる無機酸塩が除去される。そして、pH2～8、温度20～100°Cの水で水熱処理すると、平均細孔径および細孔容積が増大する。ここで、水熱処理の条件に合致する条件で水洗すれば、水洗および水熱処理は同時に実施可能である。水熱処理の条件については、上記の通りであるが、pHあるいは温度が高いほど比表面積の低下が大きくなる傾向があり、一方、pHあるいは温度が低いほど処理時間が増大する傾向があるため、両者のバランスを考慮すれば、pH6～8、5、温度40～60°Cで水熱

処理することが望ましい。更に、pH2～5の無機酸又は有機酸で酸処理すると、更に平均細孔径および細孔容積の増大が図られる。上記水熱処理では、シリカゲルの一次粒子の溶解析出により、比表面積の低下を伴つて平均細孔径および細孔容積の増大がなされるが、本酸処理では、pHが低い状態にあるため、一次粒子の溶解析出量が抑制され、一次粒子の結合部位の微小な接合面でのみ重合が起こり、比表面積の低下は非常に緩やかに起こり、平均細孔径および細孔容積の増大がなされる。それと共に、一次粒子の結合部位の微小な接合面での強度が増大し、シリカゲルの構造が安定して強度も増大する。なお、上記水熱処理において、pH2～5に調整すれば、前述の通り処理時間は増大するものの、酸処理の条件に合致するので水熱処理と酸処理とを同時に実施でき工程を簡素化できる。

【0013】つまり、これら水洗、水熱処理、および酸処理の3つの工程は、この順序で順次実施することも、この内の連続する2つ又は全部の工程を同時に実施することもできる。但し、連続する2つ又は全部の工程を同時に実施する場合には、各工程における処理条件が互いに有効な範囲に制限する必要があるので、この制限によつて必要な処理時間は長くなる。

【0014】以上の工程により得られたシリカヒドロゲルは、平均細孔径、細孔容積、および比表面積のいずれもが比較的大きいが、この物性を後に続く工程において維持できなければ、最終的に平均細孔径、細孔容積、および比表面積のいずれもが大きいシリカゲルは得られない。

【0015】そこで、本発明では、次にこのシリカヒドロゲルを、6～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000°Cで、1～100秒間乾燥する。粉碎および乾燥の工程は、この順序または同時に実施できるが、順次実施した方が物性の制御は楽である。但し、同時に実施すれば工程の簡素化を図れるという利点はある。乾燥後に粉碎すると十分に細孔容積が大きくならない場合があり望ましくない。乾燥温度と乾燥時間とは互いに反比例的な関係で設定されるが、いずれにしても本発明では、従来の多くのシリカゲルの製法に比べて、比較的急速かつ完全に乾燥を行つてゐる。これは、乾燥時間が長くなると、シリカゲルに含まれる水がゆっくりと減少するため、水の表面張力等が作用してシリカゲルの細孔構造が崩れ、細孔容積の低下を招く恐れがあると考えられるためである。また、完全に乾燥を行つては、次の焼成工程において、表面積低下等の物性変化を抑えるためである。即ち、ビール安定化処理用シリカゲルにおいては、従来より焼成によって吸着能が改善されることが知られているが、シリカゲルが含水している場合、焼成工程では、水の表面張力により細孔容積の低下が起こり、また、水と熱による水熱重合により表面積低下が起こることがある。特に、含水量の多いシリカゲル

を焼成するとこの傾向は顕著になる。これに対し本発明においては、まず、酸処理によりシリカゲルの細孔構造の強化と、表面の酸性質により耐熱性が向上している。しかも、焼成前にシリカゲルを急速乾燥することによって含水量を予め低下させてあるので、焼成を施してもシリカゲルの細孔構造がきわめて崩れにくい。つまり、本発明によれば、最後に、温度400～800°Cで、10秒～10時間焼成されるが、この時も、平均細孔径や細孔容積の低下が非常に起きにくい。

【0016】この結果、比表面積および平均細孔径のいずれもが比較的大きい焼成されたシリカゲル、より具体的には、比表面積7.00～1.000m²/g、細孔容積1.1～1.6m³/g、平均細孔径6～1.0nmの物性を有する焼成されたシリカゲルを製造することができる。

【0017】次に、本発明のビールの安定化処理方法によれば、シリカゲルの単位重量当りの吸着能がきわめて高いので、従来よりも少ない量でも優れた混濁防止効果が得られ、シリカゲルの使用量を削減でき、結果としてコストが低下し、ビールあたりの産業廃棄物が減少する。

【0018】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下に本発明の好適な実施例を説明する。

(1) 平均細孔径、細孔容積、比表面積についての検討実験(予備実験1)

まず、平均細孔径の違いによる表面積あたりの吸着能力を検討するため、種々の物性を有するシリカゲルを試験サンプルとして作製し、各シリカゲルの総表面積量が一定となるように、各シリカゲルの添加量を決定して比較を行った。

【0019】ここで用いるシリカゲルの各物性値の測定・算出は、以下のようにして行った。

・比表面積A_s [m²/g]は、シリカゲル試料を180°Cでオープン乾燥し、簡便窒素吸着法(迅速表面積測定装置SA-1000、篠田科学器工業株式会社製)により決定した。

【0020】・細孔容積V₀ [m³/g]は、水による滴定法で決定した。一般的に、細孔容積は、窒素吸着等温線から求められることが多いが、シリカゲルの細孔径が大きい場合、窒素吸着等温線から正確な細孔容積を求ることはできない。そこで、本実施例においては、1

80°Cにて試験サンプルを約100mlのマヨネーズ瓶に5g秤量し、水を滴下して粉体が舞い上がるなくなったところを終点として細孔容積とした。

【0021】・平均細孔径APD [nm]は、次式により決定した。

【0022】

【数1】 APD [nm] = (4000 × V₀) / A_s
・シラノール基数は、180°C乾燥後の重量を基準にして、950°Cまでの灼熱減量を測定し、その減量をシラノールが脱水したと考えて水1分子がシラノール2個に相当したと過程することにより、算出した。

【0023】・シリカゲル添加量は、次の計算により算出した。

【0024】

【数2】 添加量 = (標準サンプルの比表面積 / 試験サンプルの比表面積) × 標準添加量

なお、標準サンプルは、比表面積が6.00m²/g、細孔容積が1.30ml、平均細孔径が8.7nmのシリカゲルを使用し、標準添加量は500ppmとした。

【0025】また、吸着能力は、SASP(L(硫酸沈殿限界)による相対的蛋白吸着性能によって比較することとした。具体的には、試験サンプルで処理したビールのSASP(L値S、標準サンプルで処理したビールのSASP(L値C、未処理のビールのSASP(L値B)から、次の計算により相対的SASP(L値を算出した。この値を用いれば、試験に使用するビールが異なっていたとしても、一定の標準サンプルのシリカゲルを用いてさえいれば、常に横並びの評価が可能となる。本明細書中の標準サンプルはすべて前記のものを使用した。

【0026】

【数3】

$$\frac{S - B}{C - B} \times 100$$

【0027】なお、SASP(L値とは、ビール試料80mlを攪拌下、硫酸沈殿溶液を滴下し、660nmでの濁度を連続的に観察し、濁度が急に増加し始めた時点までの硫酸沈殿溶液量のことをいう(James, S. Hough, MBAA Technical Quarterly, 13, 34, [1976]参照)。

【0028】比較結果を表1に示す。また、平均細孔径を横軸、相対的SASP(L値を縦軸にとったグラフを図1に示す。

【0029】

【表1】

No.	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	添加量 (ppm)	相対的SASP値 (%)
1	702	0.40	2.3	427	2.2
2	614	0.62	4.0	485	65
3	461	0.78	6.5	851	93
4	348	1.01	12	867	101
5	233	1.01	17	1288	101
6	201	0.97	19	1493	105
7	174	0.96	22	1774	109

【0030】表1及び図1から明らかのように、添加したシリカゲルの総表面積が同じである場合、所定以上の平均細孔径があれば、ビール試料の相対的SASP値についてはほぼ一定の値になり、平均細孔径が所定以下になると、相対的SASP値が急激に低下することがわかる。特に、図1で見ると、平均細孔径が6 nmの辺りを屈曲点とするグラフとなっているので、平均細孔径を6 nm以上に維持しないと、浸漬原因となるコロイド成分が細孔内に浸入しにくくなり、結果として吸着効果が低下する可能性があると考えられる。また、平均細孔径が6 nm以上であれば、ほぼ一定の効果が得られるところから、細孔による毛細管凝集のような吸着機構はあまり作用しておらず、主としてシリカ表面との親和性による物理化学的な吸着機構によって、浸漬原因コロイド成分が吸着されていると推測される。即ち、平均細孔径が小さすぎる場合は、コロイド成分が細孔に侵入できないため、吸着に寄与する表面積が実質的に低下して効果が落

ちるものの、コロイド成分が侵入可能な細孔径があれば、細孔径の違いによる効果の差はなく、ある大きさの細孔径があれば、シリカゲルの比表面積をできる限り高くした方が、単位重量あたりの吸着能は高くできると考えられる。

(2) 焼成温度についての検討実験(予備実験2)

次に、シリカ表面と浸漬原因コロイド成分との親和性を向上させる方法について検討した。

【0031】シリカ表面には、シラノール基が存在しており、浸漬原因コロイド成分と表面との親和性には、シラノール基が重大な役割を果たしていると考えられる。そこで、焼成処理によるシラノール基数の変化と相対的SASP値の関係を検討した。尚、焼成時間は、いずれも4時間である。

【0032】

【表2】

No.	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	添加量 (ppm)	焼成温度 (°C)	シラノール基 数 (cm ²)	相対的 SASP 値(%)
8	346	1.01	12	867	200	6.1	101
9	340	1.00	12	882	300	5.5	98
10	342	1.04	12	877	400	5.0	110
11	349	1.01	12	868	500	4.6	120
12	281	1.02	15	1068	700	4.1	130
13	265	0.98	15	1132	900	3.5	133

【0033】表2からは、焼成温度を400°C以上にすると、相対的SASP値が高くなることがわかる。焼成により吸着能が向上する作用については、必ずしも明確ではないが、焼成温度が高くなるに従ってシラノール基数が少なくなる傾向があることから、シラノール基の減少に伴って、吸着能が低い水素結合性シラノール基が整理され、実質的に吸着に作用するシラノール基は増大していると推測される。また、焼成温度を900°Cにすると極端にシラノール基が減少するが、相対的SASP値の低下を招かないことがわかる。これは、浸漬原因コロイド成分が、隣接するシラノール基間の距離に比べ

てきわめて大きいため、シラノール基数と浸漬原因コロイド成分とが一対一で結び付くわけではないためと考えられる。以上のことから、ある程度以上の温度で焼成すれば、単位表面積あたりの吸着能は改善されることがわかった。

(3) ビール安定化処理用シリカゲルの調製

以上の2つの検討実験の結果から、ビール安定化処理には、ある程度以上の平均細孔径と、できる限り大きい比表面積を有する焼成されたシリカゲルが、有効であるうと推測される。そこで、焼成後の平均細孔径を6 nm以上、比表面積を700 m²/g以上に制御することを目

機に、以下の方法でシリカゲルの製造を行った。

【実施例1】 S_1O_2 濃度が20重量%となるように、珪酸ナトリウムと硫酸とを強力な剪断力を有する混合機中に投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカヒドロゾルを調整した。このシリカヒドロゾルを2時間室温にて放置し、均一な塊状のシリカヒドロゲルを得た。次に、このシリカヒドロゲルをpH 7.5、水温40°Cの工業用水にて10時間水洗して、硫酸ナトリウムの除去を行い、続いてpH 7.5、水温70°Cの工業用水中に7時間の水熱処理を行い、更にpH 2.5の硫酸中に15°C、5時間浸漬して酸処理を行った。

【0034】次に、得られたシリカヒドロゲルをACMミルで、13μmの平均粒子径となるように粉碎し、フラッシュドライヤーで温度70.0°Cの熱風にて、滞留時間約8秒で乾燥した。最後に、棚式焼成炉にて温度50.0°Cで、4時間焼成を行った。

【0035】この結果、以下の物性を有するシリカゲルが得られた。

- ・比表面積7.40m²/g
- ・細孔容積1.30ml/g
- ・平均細孔径7.0nm
- ・シラノール基数2.45/nm²

このシリカゲルで処理したビール試料の相対的SASP値を測定したところ、添加量500ppmで14.8%であった。

【実施例2】 S_1O_2 濃度が20重量%となるように、珪酸ナトリウムと硫酸とを強力な剪断力を有する混合機中に投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカヒドロゾルを調整した。このシリカヒドロゾルを2時間室温にて放置し、均一な塊状のシリカヒドロゲルを得た。次に、このシリカヒドロゲルをpH 7.5、水温40°Cの工業用水にて10時間水洗して、硫酸ナトリウムの除去を行い、続いてpH 7.5、水温60°Cの工業用水中に10時間の水熱処理を行い、更にpH 2.5の硫酸中に55°C、5時間浸漬して酸処理を行った。

【0036】次に、得られたシリカヒドロゲルをACMミルで、13μmの平均粒子径となるように粉碎し、フラッシュドライヤーで温度70.0°Cの熱風にて、滞留時間約8秒で乾燥した。最後に、棚式焼成炉にて温度50.0°Cで、4時間焼成を行った。

【0037】この結果、以下の物性を有するシリカゲルが得られた。

- ・比表面積6.02m²/g
- ・細孔容積1.97ml/g
- ・平均細孔径6.8nm
- ・シラノール基数2.4/nm²

このシリカゲルで処理したビール試料の相対的SASP値を測定したところ、添加量500ppmで15.6%であった。

【0038】以上2つの実施例から明らかのように、上

記工程により製造されたシリカゲルは、平均細孔径および比表面積が共に大きく、これらのシリカゲルで処理されたビールは、いずれもきわめて優れた相対的SASP値を示すことがわかる。次に、特に優れた相対的SASP値を示した実施例2のシリカゲルを用いて処理したビールの特性の評価を行った。

【0039】まず、バイロットプラント(2kL規模)で製造した若ビールを、約1ヶ月間貯蔵タンクで後発酵・熟成させた後、上記実施例2のシリカゲルをビール1キロリットルあたり500gの割合で、ボディフィードの一部として濾過助剤と共に添加した。ビールとシリカゲルとを10分間接触させた後、濾過面積0.2m²、濾過流束500リットル/m²/hrのケイソウ土濾過機により、2°Cで4時間濾過して瓶詰した(以下、このビールを試験用ビール1という)。また、比較のため、上記実施例2のシリカゲルに代えて、ビール安定化処理用として市販されているシリカゲル(製品名:サイロピュート30;富士シリシア化学(株)製)を用いて、同様にビールを瓶詰した(以下、このビールを比較用ビール1という)。ケイソウ土濾過機における濾過性を表3に示す。

【0040】

【表3】

	差圧上昇速度 [kg/cm ² /hr]	濾過出濁度 [ppm]
試験用ビール1	0.14	0.4
比較用ビール1	0.15	0.3

【0041】以上の結果から、上記実施例2のシリカゲルを使用して濾過した場合でも、ケイソウ土濾過機の差圧上昇速度は、標準シリカゲルを後用した通常濾過と同等であり、また、濾過機の出口部分での濁度(濾過出濁度)を濁度計(モニテック社製)で経時的に測定したが問題はなく、濾過については通常通り問題なく行えると判断された。

【0042】次に瓶詰された2つのビールの特性を以下の方法によって評価した。

① 当日濁度: 瓶詰した当日のビールの濁度を20°Cの温度でヘイズメーターにより測定した。

② 50°C 2週間保存濁度: 瓶詰したビールを50°Cの恒温槽に入れ、2週間保存して劣化を促進させた後、温度を20°Cとしてビールの濁度をヘイズメーターにより測定した。

③ 50°C 2週間保存後寒冷混濁: 上記50°C保存後ビールを、更に0°Cの恒温水槽に入れ、24時間寒冷混濁を析出させた後、0°Cで混濁をヘイズメーターにより測定した。

④ 全窒素: ケルダール法により、ビール中の蛋白質を加水分解して窒素分を測定した。

⑤ポリフェノール：EBC法にしたがって測定した。
 ⑥色度：EBC法にしたがって測定した。
 ⑦泡量：8°Cのビールをグラス上3cmの高さからグラスに注ぎ、泡がグラスの上端に達したときの泡量をグラスのメモリにより読み取った。
 ⑧泡持ち：上記⑦で生成した泡が崩壊し、薄くなつた泡層を決められた光が透過し始めるまでの時間を測定し

た。
 ⑨ビール香味：試験用ビールと比較用ビールとを、ペアテストおよびトライアングルテストにて比較試飲した。
 【0043】以上の評価による結果を表4に示す。
 【0044】

【表4】

	試験用ビール1	比較用ビール1
①当日濁度[EBCf.u.]	0.31	0.31
②50°C2週間保存後濁度 [EBCf.u.]	0.47	0.67
③50°C2週間保存後水冷混濁 [EBCf.u.]	8.7	13.4
④全窒素[mg/100g]	51.8	52.1
⑤総ポリフェノール[mg/L]	169	173
⑥色度[EBC]	5.7	5.5
⑦泡量[ml]	108	100
⑧泡持ち[sec]	162	166
⑨ビール香味	両者共に同等	

【0045】以上の結果から、上記実施例2のシリカゲルによれば、優れた能力で混濁原因コロイド成分を除去することができ、香味、泡特性といった他の有用なビール特性を失わないことがわかる。次に、上記実施例2のシリカゲルの使用量を35%削減し、添加濃度32.5ppmとした時の安定化効果を、上記市販シリカゲルを50.0ppm添加した場合と比較した。

【0046】即ち、バイロットプラント(2kL規模)で製造した若ビールを、約1ヶ月間貯蔵タンクで後発酵・熟成させた後、上記実施例2のシリカゲルをビール1キロリットルあたり32.5gの割合で、ボディフィードの一部として濾過助剤と共に添加した。ビールとシリカゲルとを10分間接触させた後、濾過面積0.2m²、濾過流束500リットル/m²/hrのケイソウ土濾過機により、2°Cで4時間濾過して瓶詰した(以下、このビールを試験用ビール2という)。また、比較のため、上記実施例2のシリカゲルに代えて、上記市販シリカゲル(製品名:サイロピュート30:富士シリシア化学

(株)製)をビール1キロリットルあたり500gの割合で添加し、以下同様の方法でビールを瓶詰した(以下、このビールを比較用ビール2という)。ケイソウ土濾過機における濾過性を表5に示す。

【0047】

【表5】

	義庄上昇速度 [kg/cm ² /hr]	濾過比濁度 [ppm]
試験用ビール2	0.15	0.4
比較用ビール2	0.18	0.4

【0048】以上の結果から、濾過性については特に問題が認められなかった。次に瓶詰された2つのビールの特性を、上記と同様の方法によって評価した。評価結果を表6に示す。

【0049】

【表6】

	試験用ビール2	比較用ビール2
①当量濃度[EBCf.u.]	0.31	0.32
②50°C 2週間保存後濃度[EBCf.u.]	0.68	0.67
③50°C 2週間保存後寒冷温度[EBCf.u.]	13.2	13.2
④全窒素[mg/100g]	56.3	56.1
⑤総ポリフェノール[mg/L]	210	211
⑥色度[EBC]	5.5	5.5
⑦泡盛[n]	96	94
⑧泡沫持続[sec]	180	175
⑨ビール香味	両者共に同等	

【0060】以上の結果から、従来に比べて少ない量でも同等の効果が得られることがわかる。この様に、上記実施例2のシリカゲルを用いれば、シリカゲルの接用量を減らしても濾過性には全く問題がなく、また、ビールの安定化効果は従来と同等に維持できる。したがって、ビールの安定化に必要なシリカゲルの量が削減され、シリカゲルにかかっていたコストが低減され、また、濾過の際ににおいては濾過機内のスラッジスペースが埋まるまでの時間が延長されて生産性が向上し、更に、産業廃

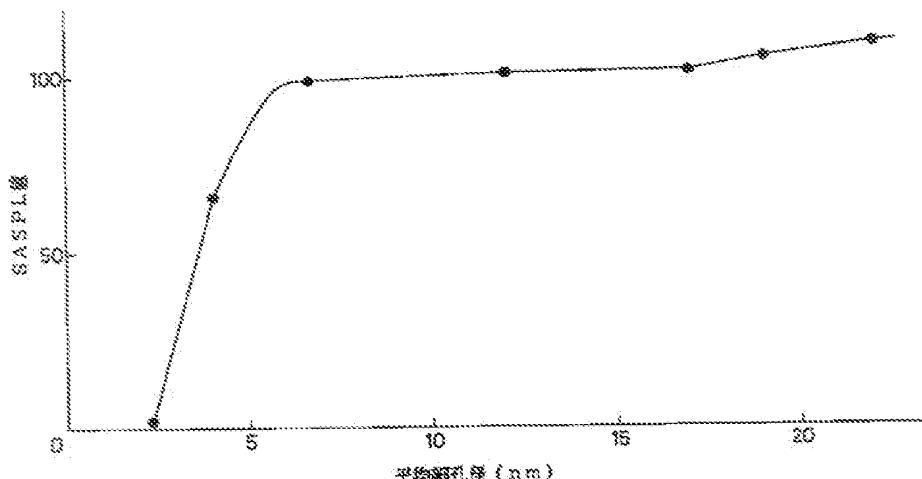
棄物となる使用済みのシリカゲルの量も減少するという優れた効果を奏する。

【0061】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に拘ら限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々なる態様で実施し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 平均細孔径と相対的SASP値との関係を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 山本 伸二

宮崎県日南市大字日知屋字木原16303-3

富士シリシア化学株式会社テクニカルセ
ンター内

(72) 発明者 岡田 明彦

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 鶴
見酒造株式会社横浜工場内

(72) 発明者 石渡 義久

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 越

鶴見透株式会社横浜工場内